



Docket No.: 0229-0760P
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Yoshihide KOJIMA et al.

Application No.: 10/614,208

Confirmation No.: 7336

Filed: July 8, 2003

Art Unit: 1714

For: TIRE PUNCTURE SEALANT

Examiner: M. Thexton

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-198973	July 8, 2002

Application No.: 10/614,208

Docket No.: 0229-0760P

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: October 11, 2005

Respectfully submitted,

By 

Andrew B. Meikle

Registration No.: 32,868

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

8110 Gatehouse Rd

Suite 100 East

P.O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

(703) 205-8000

Attorney for Applicant

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Yoshihide KOJIMA et al.
10/614, 208
July 8, 2003
0229-0760P
BSKB
(703) 205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 8日

出願番号
Application Number: 特願2002-198973
[ST. 10/C]: [JP2002-198973]

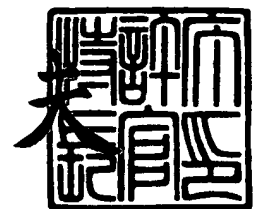
出願人
Applicant(s): 住友ゴム工業株式会社
ヤスハラケミカル株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2003年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3064513

【書類名】 特許願

【整理番号】 K1020177SD

【提出日】 平成14年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B29C 73/22
C08L 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 児島 義秀

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 岸田 正寛

【発明者】

【住所又は居所】 広島県府中市高木町 1 0 8 0 ヤスハラケミカル株式会社内

【氏名】 下角 隆一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000117319

【氏名又は名称】 ヤスハラケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082968

【弁理士】

【氏名又は名称】 苗村 正

【電話番号】 06-6302-1177

【代理人】

【識別番号】 100104134

【弁理士】

【氏名又は名称】 住友 慎太郎

【電話番号】 06-6302-1177

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008006

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タイヤのパンクシーリング剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然ゴムラテックスと粘着付与樹脂エマルジョンと凍結防止剤とを少なくとも含むタイヤのパンクシーリング剤であって、

前記天然ゴムラテックスの固形分 A と粘着付与樹脂エマルジョンの固形分 B と凍結防止剤 C との和 $A + B + C$ である総固形分 100 重量部に対し、前記天然ゴムラテックスの固形分 A の含有量を 30～60 重量部、前記粘着付与樹脂エマルジョンの固形分 B の含有量を 10～30 重量部、かつ前記凍結防止剤 C の含有量を 20～50 重量部とするとともに、

前記粘着付与樹脂エマルジョンの粘着付与樹脂として芳香族変性テルペン樹脂を用いたことを特徴とするタイヤのパンクシーリング剤。

【請求項 2】

前記凍結防止剤は、エチレングリコールおよびプロピレングリコールから選択されることを特徴とする請求項 1 記載のタイヤのパンクシーリング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、長期間保管する際のシール性能の低下を抑制したタイヤのパンクシーリング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

パンクしたタイヤを応急的に修理するパンクシーリング剤として、天然ゴムラテックスに、粘着付与樹脂エマルジョンと凍結防止剤とを配合したものが多用されている。このシーリング剤は、天然ゴム粒子と粘着付与樹脂粒子とが、凍結防止剤の水溶液中でイオン斥力によって反発しあって分散浮遊しているラテックスであり、パンク穴内に入ったシーリング剤は、タイヤが回転接地する際に受ける圧縮力や剪断力によって天然ゴム粒子の凝集体を形成し、パンク穴をシールする

。

【0003】

このとき前記粘着付与樹脂は、前記凝集体をパンク穴の壁面に粘着させてシール効果を高める、及び継続させるなど重要な機能を担い、従って、粘着付与樹脂として、天然ゴムとの相溶性が高くかつ粘着効果に優れるテルペンフェノール樹脂が広く採用されている。

【0004】

他方、シーリング剤に要求される性能として、前記シール性能に優れていることに加え、このシール性能を長期間安定して保つ性能（保管性能）も非常に重要である。最近のパンク頻度は7万kmに1回、あるいは6、7年に1回ともいわれており、シーリング剤が実際に使用される頻度はきわめて低い。そのため、車内に長期間搭載される場合のシール性能の劣化を最小限に抑えることが極めて重要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者が、前記組成のシーリング剤のシール性能の劣化メカニズムを研究したところ、粘着付与樹脂エマルジョンに使用される粘着付与樹脂としてのテルペンフェノール樹脂に起因する2つの劣化原因があることが判明した。

【0006】

第1の劣化原因は、テルペンフェノール樹脂が、天然ゴムラテックスに含まれるアンモニアと反応して溶解（分解）する性質があることである。保管中に、前記テルペンフェノール樹脂が徐々に溶解すると、その粘着性が減少し、ゴム粒子の凝集体がパンク穴に粘着しなくなってシール性能を低下させる。

【0007】

又第2の劣化原因は、テルペンフェノール樹脂が熱安定性に劣ることにある。シーリング剤は、車内に長期間搭載されている間に、例えば最低-40℃から最高+80℃の過酷な温度条件下に置かれる場合がある。しかし、テルペンフェノール樹脂は熱安定性に劣るため、経時に褐色に着色し製品価値を低下させる。また、熱劣化した樹脂により天然ゴムラテックスのゴム粒子が凝集してクリーム状

化しやすくなる。このクリーム状化は、浮遊するゴム粒子の濃度低下を招くためシール性能を低下させる。また、クリーム状化したシーリング剤をタイヤ内に注入することができなくなるため、注入されるシーリング剤の絶対量も減少し、シール性能をさらに低下させることとなる。

【0008】

そこで本発明は、粘着付与樹脂として、テルペンフェノール樹脂に代えて芳香族変性テルペン樹脂を用いることを基本として、長期間、過酷な温度条件下で保管された場合にも、シール性能を長期に亘って高くかつ安定して維持しうるタイヤのパンクシーリング剤の提供を目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本願請求項1の発明は、天然ゴムラテックスと粘着付与樹脂エマルジョンと凍結防止剤とを少なくとも含むタイヤのパンクシーリング剤であって、

前記天然ゴムラテックスの固形分Aと粘着付与樹脂エマルジョンの固形分Bと凍結防止剤Cとの和A+B+Cである総固形分100重量部に対し、前記天然ゴムラテックスの固形分Aの含有量を30～60重量部、前記粘着付与樹脂エマルジョンの固形分Bの含有量を10～30重量部、かつ前記凍結防止剤Cの含有量を20～50重量部とするとともに、

前記粘着付与樹脂エマルジョンの粘着付与樹脂として芳香族変性テルペン樹脂を用いたことを特徴としている。

【0010】

又請求項2の発明では、前記凍結防止剤は、エチレングリコールおよびプロピレングリコールから選択されることを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の一形態を説明する。

本発明のタイヤのパンクシーリング剤は、天然ゴムラテックスと粘着付与樹脂エマルジョンと凍結防止剤とを少なくとも含み、かつ前記粘着付与樹脂エマルジ

ョンに用いる粘着付与樹脂として芳香族変性テルペン樹脂を採用している。

【0012】

ここで本発明では、ゴムラテックスとして、シール性能の高い天然ゴムラテックスを採用しているが、特にこの天然ゴムラテックスから蛋白質を除去した所謂脱蛋白天然ゴムラテックスは、より少ないアンモニアで腐敗を抑えることができるため、アンモニアに起因するスチールコードへの腐食損傷及び刺激臭の発生を防止するという観点からも、好ましく使用できる。

【0013】

又パンクシーリング剤が、走行により速やかにパンク穴に入り込み、このパンク穴を塞ぎ、かつある程度の走行距離までシール性能を保持させるために、前記天然ゴムラテックスの固形分Aと粘着付与樹脂エマルジョンの固形分Bと凍結防止剤Cとの和A+B+Cである総固形分100重量部に対し、前記天然ゴムラテックスの固形分Aの含有量を30～60重量部としている。なお、一般に天然ゴムラテックスに占める固形分Aの割合は、60重量%程度である。

【0014】

次に、前記粘着付与樹脂エマルジョンとして芳香族変性テルペン樹脂を乳化したものが使用される。この芳香族変性テルペン樹脂は、周知の如く、テルペン化合物と芳香族化合物とをフリーデルクラフト触媒のもとでカチオン重合したものである。また、得られた芳香族変性テルペン樹脂を水素添加処理して得られた芳香族変性水添テルペン樹脂であってもよい。

【0015】

芳香族変性テルペン樹脂の原料の1つであるテルペン化合物について説明する。テルペン化合物とは一般に、イソプレン (C_5H_8) の重合体で、モノテルペン ($C_{10}H_{16}$)、セスキテルペン ($C_{15}H_{24}$)、ジテルペン ($C_{20}H_{32}$) 類に分類される。テルペン化合物とは、これらを基本骨格とする化合物である。この中で、本発明では、モノテルペンが好ましく用いられる。

【0016】

これらテルペン化合物の具体的な例としては、例えば次のようなものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。テルペン化合物としては、

ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、リモネン、 α -フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピネン、1,8-シネオール、1,4-シネオール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオール、カンフェン等が挙げられる。これらの化合物の中で、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン、ミルセン、 α -テルピネンが好ましく用いられる。

【0017】

芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエン、2-フェニル-2-ブテン等が挙げられる。

【0018】

市販される芳香族変性テルペン樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂としては、ヤスハラケミカル（株）製YSレジンTR、YSレジンTO、クリアロンM、クリアロンK等があげられるが、好ましくはYSレジンTOである。

【0019】

本発明に使用される粘着付与樹脂エマルジョンは、芳香族変性テルペン樹脂を乳化剤の存在下で乳化したものであって、このエマルジョンに占める固形分Bの割合、即ち芳香族変性テルペン樹脂の割合は、特に限定されないが30重量%～70重量%が好ましい。

【0020】

乳化剤としては特に限定されないが、ロジンのアルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシモノ及びジスチリルフェニルエーテルスルホコハク酸モノエステル塩、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウムクロライド、トリアルキルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルアミン、モノオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン等のカチオン性界面活性剤等がある。

【0021】

このような芳香族変性テルペン樹脂は、アンモニアに対して安定であり、保管中に樹脂がアンモニアによって徐々に溶解（分解）してその粘着効果が経時的に低下するのを防止できる。さらに、芳香族変性テルペン樹脂は、熱安定性にも優れるため、保管中の温度変化によってラテックス中のゴム粒子をクリーム状化させることがなく、従って、前記粘着効果の維持と相俟って、シール性能を長期に亘って高くかつ安定して維持することができる。

【0022】

又芳香族変性テルペン樹脂は、従来のテルペンフェノール樹脂に比して、天然ゴムに対する相溶性が高く、低温シール性およびシール持続性に対しても改善効果が期待できる。

【0023】

なお、前記芳香族変性テルペン樹脂エマルジョンは、パンクシーリング剤にとって必要なシール性能を十分に確保するため、その固形分Bの含有量は、前記天然ゴムラテックスの固形分Aと粘着付与樹脂エマルジョンの固形分Bと凍結防止剤Cとの和A+B+Cである総固形分100重量部に対し、10～30重量部とする。10重量部未満では粘着性が低くなり、シール性能及びシール持続性能が不十分となる。逆に30重量部を越えると、ラテックス含有量、即ちゴム成分の含有量が相対的に減じるため、シール性能が低下する。

【0024】

次に、前記凍結防止剤としては、特に規制されないが、エチレングリコール、及びプロピレングリコールが好適に使用できる。

【0025】

これは、図1に各種グリコールの水溶液濃度と、その凝固点温度との関係を示すように、エチレングリコール及びプロピレングリコールは、他のグリコールに比して優れた凍結防止効果を発揮できるからであり、このエチレングリコール及びプロピレングリコールの含有量を、前記天然ゴムラテックスの固形分Aと粘着付与樹脂エマルジョンの固形分Bと凍結防止剤Cとの和A+B+Cである総固形分100重量部に対し、20～50重量部とすることにより、-30℃以下の低温、さらには-40℃以下の低温にまでパンクシーリング剤の凍結を防止するこ

とが可能となる。

【0026】

なおパンクシーリング剤は、前述の如く、天然ゴム粒子と粘着付与樹脂粒子とが、凍結防止剤の水溶液中で浮遊しているラテックスであるため、前記水溶液が凍結すると天然ゴム粒子同士が互いに結合して凝集してしまい、又いったん凝集したゴム成分は、その後解凍した場合にも元に戻る事がなく、シール性能を低下させる。従って保管性能の観点から、エチレングリコール、及びプロピレングリコールが好適である。

【0027】

特にプロピレングリコールは、エチレングリコールよりも比重が天然ゴム粒子の比重に近いことから、液内で天然ゴム粒子が浮上して液面付近でゴム粒子濃度が上昇するのを抑制しうるため、さらに好ましく使用しうる。これは、ゴム粒子濃度が上昇すると、ゴム粒子同士が接触し易くなってクリーム状に凝集する傾向となるからである。

【0028】

又パンクシーリング剤には、安定剤として界面活性剤を、パンクシーリング剤の全重量に対して0.4～2.0重量部程度添加することがでる。この界面活性剤として、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、特殊カルボン酸型界面活性剤などが使用できるが、この中で、特に炭素数9～18の脂肪酸塩は、シール性能の低下を招くことなく、かつバルブコア内での凝固を抑制する効果もあるなど好ましく使用できる。

【0029】

この炭素数9～18の脂肪酸塩における脂肪酸としては、例えば、炭素数10のカプリン酸、炭素数12のラウリン酸、炭素数14のミリスチン酸、炭素数16のパルミチン酸、炭素数18のステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。一方、塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩などが挙げられる。

【0030】

しかしこの中でも、ラウリン酸アンモニウム及びラウリン酸トリエタノールア

ミンは、優れた凝固抑制効果を発揮でき、しかもその含有量に比例して凝固抑制効果が向上するという特性を有するため、さらに好ましく使用できる。なお、前記ラウリン酸アンモニウムは、これを形成する際にアンモニアが必要となるためアンモニア臭の傾向があり、従って臭の観点から、ラウリン酸トリエタノールアミンを用いるのがより好ましい。

【0031】

以上、本発明の特に好ましい実施形態について詳述したが、上述の実施形態に限定されることなく、種々の態様に変形して実施しうる。

【0032】

【実施例】

表1の仕様に基づきパンクシール剤を試作するとともに、各試供品を、80℃のオーブン内で3ヶ月保管し、保管後のクリーム状体の生成量、及び保管後のパンクシール剤のシール性能を比較した。

【0033】

(1) クリーム状体の生成量；

クリーム状体をフィルタを用いて取り、パンクシール剤全体に対する重量比で示した。

(2) シール性能；

タイヤに、直径4.0mmの釘穴を開け、釘を抜いた後、500mlのパンシール剤をエアバルブから注入しかつエアーを200kpaまで昇圧した。しかる後、実車走行により10kmの距離を走行し、パンク穴が塞がったか否かを○×の2段階で評価した。

【0034】

【表 1】

	実施例	比較例
脱蛋白天然ゴムラテックス	固形分 (40 重量部)	固形分 (40 重量部)
粘着剤		
・芳香族変性テルペン樹脂エマルジョン (*1)	固形分 (20 重量部)	——
・テルペンフェノール樹脂エマルジョン (*2)	——	固形分 (20 重量部)
凍結防止剤		
・プロピレングリコール	固形分 (40 重量部)	固形分 (40 重量部)
クリーム状体の生成量	12%	20%
シール性能	○	×

*1；ヤスハラケミカル㈱製ナノレットTO

*2；ヤスハラケミカル㈱製ナノレットT

【0035】

【発明の効果】

叙上の如く本発明は、粘着付与樹脂エマルジョンに用いる粘着付与樹脂として芳香族変性テルペン樹脂を採用しているため、長期間、過酷な温度条件下で保管された場合にも、シール性能を長期に亘って高くかつ安定して維持できる。

【図面の簡単な説明】

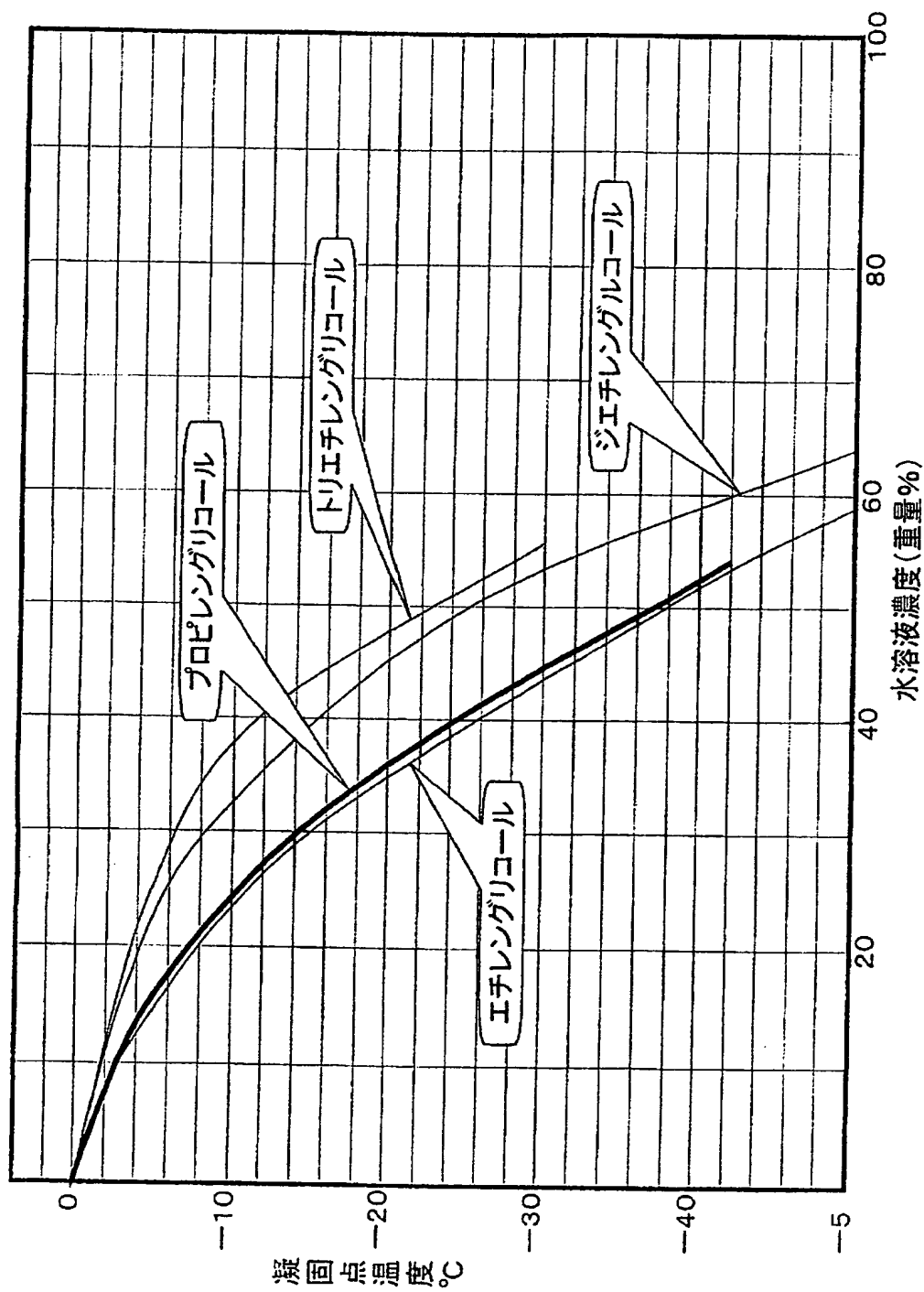
【図 1】

各種グリコールの水溶液濃度とその凝固点温度との関係を示す線図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期間、過酷な温度条件下で保管された場合にも、シール性能を長期に亘って高くかつ安定して維持できる。

【解決手段】 天然ゴムラテックスと粘着付与樹脂エマルジョンと凍結防止剤とを少なくとも含み、かつ前記天然ゴムラテックスの固形分 A と粘着付与樹脂エマルジョンの固形分 B と凍結防止剤 C との和 $A + B + C$ である総固形分 1 0 0 重量部に対し、前記天然ゴムラテックスの固形分 A の含有量を 3 0 ～ 6 0 重量%、前記粘着付与樹脂エマルジョンの固形分 B の含有量を 1 0 ～ 3 0 重量%、かつ前記凍結防止剤 C の含有量を 2 0 ～ 5 0 重量%とするとともに、前記粘着付与樹脂エマルジョンの粘着付与樹脂として芳香族変性テルペン樹脂を用いた。

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2002-198973
受付番号 50200998390
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成14年 7月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000183233
【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000117319
【住所又は居所】 広島県府中市高木町1080
【氏名又は名称】 ヤスハラケミカル株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100082968
【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目2番26号
【氏名又は名称】 苗村 正

【代理人】

100104134
【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目2番26号
【氏名又は名称】 住友 慎太郎

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 9 8 9 7 3

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 2 3 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区筒井町 1 丁目 1 番 1 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社

2 . 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 1 9 8 9 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 3 1 9]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

広島県府中市高木町 1 0 8 0

氏 名

ヤスハラケミカル株式会社